

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

542 U.S. PTO  
09/652209  
06/30/00



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 1999年 8月31日

出願番号  
Application Number: 平成11年特許願第246057号

出願人  
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3056745

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P0401

【提出日】 平成11年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B01J 19/18

【発明の名称】 接触気相酸化反応器

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 松本 行弘

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 森 正勝

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 北浦 正次

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 百々 治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 谷本 道雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 悅子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接触気相酸化反応器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える反応器において、反応管を配列しない空間部を中央に備え、外周部と中央部との間に少なくとも一つ以上の熱媒の循環通路を有することを特徴とする接触気相酸化反応器。

【請求項2】 少なくとも二つ以上の循環通路で分割された各反応管領域での反応管本数の差が3%以内になるように配列することを特徴とする請求項1記載の反応器。

【請求項3】 循環通路部の横断面積が、反応器横断面積に対し、0.5~5%である請求項1または請求項2記載の反応器。

【請求項4】 循環通路の数が3~6である請求項1~3のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項5】 さらに、少なくとも二つ以上の環状導管を備え、前記反応器シェルに前記熱媒を供給または排出する請求項1~4のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項6】 さらに、循環装置を備え、熱媒を前記環状導管に供給または前記別の環状導管から熱媒を受ける請求項5に記載の反応器。

【請求項7】 (メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインを製造するために用いられることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項8】 請求項1~6のいずれか1項に記載の反応器を用いた(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒(熱媒体)の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える接触気相酸化反応器およびその反応器

を用いた(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

多管式反応器では、反応管束の外側(シェル側)に熱媒を充填して循環させるとともに、反応原料を反応管内に供給して反応を遂行し、その際に発生する熱を上記熱媒により除去することで所定の反応条件を維持するものである。

## 【0003】

図1は従来の多管式反応器の代表例を示す。図1において、プロピレンなどの反応原料と空気を混合した原料ガスは、原料ガス導入口2から反応器1に供給され、触媒3の充填された反応管4内を流下し、反応管内で部分的に酸化されて反応生成物となった後、生成ガス排出口5より排出されている。

## 【0004】

この時、反応熱を除去する為に反応器シェル側に充填された熱媒は、反応器のシェル側の下部に形成された環状導管12の複数の開口部から導入されて、反応原料ガスの軸方向の流れに対し向流に流れ反応熱を除去した後に環状導管10の複数の開口部より系外に排出される。なお、反応器シェル内には、邪魔板7a, 7b, 7cを付設することで熱媒の流路を変え水平断面での温度差を低減し、熱媒が反応器シェル内をできるだけ均一に流れ、全反応管の温度を同程度に保てるよう構成されている。

## 【0005】

特に、プロピレンなどの接触気相酸化反応では、極めて多量の発熱をともなう反応を高温で行うものであり、しばしば局所的に異常高温帯が生ずる。このため、従来の多管式反応器を用いた接触気相酸化反応では、プロピレンなどの反応原料濃度を低く抑えたり、反応温度を低下させるなどの対策がとられていたが、充分満足できるものであるとはいえたかった。

## 【0006】

そこで、反応器内の温度分布を少なくすることが、工業的規模での接触気相酸化反応では求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、反応器内の温度分布を少なくするとともに、目的生成物の収率を向上できる反応器およびその反応器を用いた（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える反応器において、反応管を配列しない空間部を中央に備え、外周部と中央部との間に少なくとも一つ以上の熱媒の循環通路を有することを特徴とする接触気相酸化反応器によって達成される。

【0009】

また、本発明の目的は、前記の反応器を用いた（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法によって達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される反応器は、複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備え熱媒を循環しながら反応を行えるものであれば特に限定されず、熱媒を導入（供給）または排出する複数のノズルを備える反応器、環状導管を備える反応器、反応器を上下のチャンバーに区切る中間管板を備える反応器などの従来公知の反応器にも適用することができる。邪魔板は、穴あき円板と円板が交互に配列されたものを使うことが好ましい。穴あき円板と円板との間隔は特に制限されず、例えば反応のホットスポットが接触気相酸化反応によって異なる場合、ホットスポットの位置やホットスポットの温度変化などに応じて適宜選択することができる。反応器において、反応管を有する部分の反応器の横断面の形状としては、特に限定はされないが、円形、多角形などが例示できる。

【0011】

本発明において、循環通路とは、反応器の上部管板と下部管板との間のシェル側であって、反応器の横断面において反応器の外周部と中央部との間に反応管を配列してない部分をいう。通常、循環通路は、上部管板と下部管板との間にわたりており、邪魔板で仕切られている。本願では循環通路は少なくとも一つ以上であるが、少なくとも二つ以上有することが好ましい。ここで、外周部とは、反応器の内壁と反応管（群）との間の空間部をいう。この循環通路を熱媒は、反応器内に邪魔板が存在するためほぼ水平に、反応器の外周部から中央部へまたは反応器の中央部から外周部へ、反応管の存在する反応管領域に比べて、優先的に進むことができる。循環通路が複数存在する場合に、各循環通路の幅は、同一または異なった幅でもよいが、熱媒の流量の制御の容易さの点から実質的に同一幅が好ましい。

#### 【0012】

少なくとも二つ以上の循環通路で分割された各反応管領域での反応管の本数の差が3%以内になるように、反応管を配列することが好ましい。3%を越えると、各反応管領域間での熱媒流量に分布を生じて温度分布の差が生じ、反応の制御が難しくなるために好ましくない。反応管領域での反応管の配列方法は、循環通路ができなければ特に制限されるものではなく、規則的にまたは不規則的に配列してもよい。なお、各反応管領域での反応管本数の差とは、式 { (各反応管領域における反応管本数) / (反応管領域における平均反応管本数) - 1 } × 100 の絶対値で規定される値である。

#### 【0013】

この循環通路の横断面積は、反応器横断面積の全量に対し、0.5~5%の範囲にあることが好ましい。ここで、循環通路の横断面積とは、同一幅の直線であれば、 $\{(D - d) / 2\} \times B \times N$ で表される。ただし、式中、反応器胴直径（内径）をD、中央直径（中空径）をd、循環通路数をN、循環通路幅をB（ただし、 $B > (\text{反応管ピッチ}) - (\text{反応管外径})$ の関係を有する）という。反応器横断面積とは、反応器の全ての横断面積 $\{(\pi / 4) D^2\}$ で、中央部、外周部および循環通路と反応管の存在する領域の全てをいう。循環通路の横断面積が0.5%未満であると、熱媒の循環通路の循環量が少ないため、反応器内の熱媒の温

度分布を十分になくすことができず、一方、5%を越えると、熱媒の循環通路の通過量が多すぎるため、循環通路付近の温度が低く、それ以外の部分の温度が高いという温度分布にむらが生じてしまうため好ましくない。中央直径（d）と穴あき円板の穴径との関係は、反応管が穴あき円板の内側に存在していてもよく、中央直径が穴あき円板の穴の直径よりも小さい場合もある。

## 【0014】

また、循環通路の数が、一反応器当たり、1以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3~6であることが望ましい。循環通路の数が少ないと、反応器全体にわたって熱媒が循環通路を通過する効果が必ずしも充分に得られず、反対に循環通路の数が多すぎると、通常の反応管ピッチ（反応管と反応管との距離）に近づくため、熱媒の循環通路を通過する通過量が少なくなり、反応管からの熱の影響が大きいために好ましくない。

## 【0015】

従来、熱媒の循環通路を設けない方が、熱媒は個々の反応管と接触しながら流れ、反応により発生した熱を効率よく除去でき、反応器内の温度分布を均一にできると考えられていた。しかしながら、意外にも、循環通路を設けることにより、熱媒が循環通路を短時間で通過することにより、反応器の中央部付近または外周部付近の熱媒の温度を効率的に低下（または、反応管内の温度が低い場合などには上昇）させることができ、それにより、より反応器全体の温度分布を低減できるとともに、目的生成物の収率の向上を図ることができる。

## 【0016】

次に、本願の発明の内容を原料ガスがダウンフローで熱媒の（1）アップフローと（2）ダウンフローに分けて具体的に説明する。

## （1）アップフロー

本発明においては、多管式の固定床反応器で接触気相酸化反応を行うに当たり、反応器上部より供給されて反応管内を下降する反応原料ガスに対して、熱交換用媒体（熱媒）は反応器シェル側下部から供給することにより、反応原料ガスと熱媒を向流に流す。

## 【0017】

図2は本発明にかかる多管式反応器の代表例を示す概略説明図である。図1と同じ符号は、同一部材、同一部位を示す。図2において、反応原料と酸素含有ガスを混合した原料ガスは、原料ガス導入口2より反応器1に供給され、触媒3の充填された反応管4内を下降し、反応管内で部分的に酸化されて反応生成物となつたのち、生成ガス排出口5から排出される。

### 【0018】

熱媒は原料ガスと向流で、下部環状導管12を介して反応器1に供給され、反応熱を回収した後に反応器の上部環状導管10から排出される。かかる環状導管12、10は反応器外に環状に配設された導管であって、全周にわたり間欠的に連通した開口部（図示せず）を介して反応器の全周方向から均等に熱媒が供給または排出されることが好ましい。

### 【0019】

この際、該環状導管には、熱媒が貫通する開口列を複数有することが好ましい。これを図3を用いて説明すると、例えば環状導管10には複数の開口列A1、A2等があり、各開口列の中心間隔Aは、各列毎に同一でも異なっていてもよく、50～500mm、より好ましくは100～400mm、特に好ましくは200～300mmである。該中心間隔Aが50mmを下回ると、製作が困難となり、その一方500mmを越えると反応管外に均一に熱媒を送り込むことが困難となるからである。また、各開口列における開口数は、少なくとも1以上であり、図3では列A1は、開口数1個を示し、列A2は2個、列Anは4個の場合を示す。この様に各開口列に存在する開口数が異なるために、図3に示すように、隣接する開口と開口との間隔は上記中心間隔Aと一致しなくてもよい。また、開口幅Bは、該中心間隔の5～50%、より好ましくは10～40%、特に好ましくは20～30%とする。開口幅が5%を下回ると環状導管高さが高く大きくなり、その一方、50%を越えると開口部高さが低く管の広域に亘り熱媒を送り込むことが困難となるからである。さらに、開口長C／開口幅Bの値は0.2～2.0の範囲が好ましい。なお、中心間隔Aは、環状導管の全てにおいて同一である必要はなく、同様に、開口幅Bも環状導管の全てにおいて同一である必要はない。複数の開口を設けることでより均一な熱媒の排出入が可能となるからである。開

口部の形状は、特に制限されず、例えば円、長円、橢円、矩形などを例示できる

【0020】

上部環状導管10においては、上記の反応熱を回収した後の熱媒とともに、あらたな冷却された熱媒を混合して循環装置20に導入する。冷却された冷却熱媒( $T_1$ ℃の供給量をW1とする)は、熱媒の供給時に同伴しているガスを気液分離器14で除去し、ノズル18から排出したのち、上部環状導管10に供給することが好ましい。

【0021】

循環装置20に入った熱媒の一部(排出量:W1)は、その上部から反応器の系外にある熱媒槽(図示せず)に送られ、残りの熱媒は軸流ポンプまたは渦巻きポンプ等のポンプ21および/または攪拌翼を介して反応器の下部環状導管12から反応器1に供給される( $T_2$ ℃の循環量W2とする)。ここで、熱媒槽に送られた熱媒は、必要によりポンプを介して熱交換器(図示せず)に送られ、そこで熱を回収され、上記冷却熱媒として再利用される。反応器の下部環状導管12に送られた熱媒は、反応熱を回収した相対的に高温の熱媒に対して冷却熱媒を混合して熱媒の温度を低下させてあるため、新たに反応管4から反応熱を回収することが可能である。熱媒は、環状導管10、12に全周にわたり間欠的に連通した開口部を介して、反応器1の全周方向から均等に供給または排出されが好ましい。環状導管10、12を設けると、反応器1の全周から熱媒を排出または供給できることから、反応器1内の熱媒の温度の偏りを低減できるので好ましい。環状導管は、上部および下部の一組だけでなく、さらに設けてよい。

【0022】

反応器1内において、熱媒は穴あき円板と円板が交互に配置された環状型邪魔板7c, 7b, 7aに沿って進行する。例えば、熱媒は、反応器1外周部全体から中央部におよそ水平に進み、穴あき円板7cの設置されたところでは、その中央部を通過して上昇し、その後、中央部から外周部全体におよそ水平状態で向かい、さらに、円板7bの設置されたところでは、反応器1の外周部を通過して上昇し、その後外周部全体から中央部におよそ水平に進む。この方法が繰り返され

る。

【0023】

反応器1のシェル側上部にガスが蓄積した場合には、かかるガスの存在によつて熱の除去が不十分になったり、熱媒の温度の偏りが生ずるため、ガス排出導管16を利用して蓄積したガスをノズル17から排除することが好ましい。

【0024】

反応熱を回収した熱媒の排出は、反応器の上部管板の上まで押し上げた後に、例えば循環装置20の上部から反応器外部に抜き出すことで、反応器シェル内の熱媒の満液状態を確保することができる。

【0025】

循環通路を備える効果は、図4（図2のI—I—I—I—I線に沿う横断面図を示す）に示されるように、熱媒は反応器中央部から外周部に向かっておよそ水平に流れるが、循環通路31a, 31b, 31cを流れる熱媒は反応管領域を流れる熱媒と比較すると外周部に到達する時間が短い。すなわち、反応管領域を流れる熱媒は、それぞれの反応管4と接触しながら反応で生じた熱を回収しながら徐々に高温になって外周部に到達する。ここで、外周部とは反応器胴部の内側と円板7bの外周との間に相当する領域をいう。それに対し、循環通路31a, 31b, 31cを通る熱媒は、反応管4との接触が少ないため、反応熱の回収が少なく、相対的に短時間で、相対的に低温で外周部に到達することができる。そのため、外周部において、循環通路31a, 31b, 31cを経由した相対的に低温の熱媒が円周方向に移動し、反応管と接触を繰り返して到着した相対的に高温の熱媒と混合して同一横断面における温度を均一化できる。

【0026】

上記の例は、熱媒が反応器1の中心から外周部に流れる場合について説明したが、熱媒が逆に反応器1の外周部全体から中央部に流れる場合について説明する。循環通路を流れる熱媒は、反応管領域を流れる熱媒と比較すると中央部に到達する時間が短い。すなわち、反応管領域を流れる熱媒は、それぞれの反応管と接触しながら反応で生じた熱を回収しながら徐々に高温になって中央部に到達する。循環通路を流れる熱媒は、反応管4との接触が少ないため、相対的に短時間で

、相対的に低温で中央部に到達する。そのため、中央部においては、循環通路を流れた相対的に低温の熱媒と反応管領域を流れた相対的に高温の熱媒が混合し、熱媒の流れ方向における温度を均一化できる。ひいては、ホットスポットの低減にも貢献できる。

## 【0027】

循環通路部を流れる熱媒の流量は、特に制限はされないが、反応器シェル内に流れる全流量に対し、通常、2~30%、好ましくは5~20%となるように、循環通路部横断面積を決定することが望ましい。

## 【0028】

また、原料ガスの温度が、反応器入口部熱媒の温度より低い場合には、反応を開始する温度に達するまで熱媒温度がガスの昇温に使われて低下する。そのため、循環通路を流れる熱媒は、相対的に高温で中央部に到達し、反応管領域を流れる熱媒はそれぞれの反応管と接触しながらガスの昇温に必要な熱を奪われながら徐々に低温になって中央部に到達する。これらの熱媒が中央部において混合され、上記と同様に熱媒の流れ方向における温度を均一化できる。

## 【0029】

なお、上記のT2(反応器入口温度) - T1(冷却熱媒温度) = 15~150°C、かつ、W1/W2 = 2~40%に設定すると、反応器入口部外周部(下部環状導管)の熱媒の温度の偏りを減少し、均一な温度で反応器シェル内部に供給することが可能であることから、より好ましい。

## (2) ダウンフロー

反応原料ガスを反応器上部から、(1)と同様に、供給して接触気相酸化反応を行う際に、熱媒も反応管シェル側上部より供給し、反応原料ガスと熱媒を並流で流す。

## 【0030】

図5は、本発明にかかる多管式反応器の代表例を示す概略説明図であり、1は反応器、2は原料ガス導入口、3は、触媒、4は反応管、5は生成ガス排出口、6aは上部管板、6bは下部管板、7a、7b、7cは邪魔板、40は熱媒排出装置、41は熱媒排出口、42は熱媒排出ポット、43はノズル、51は冷熱媒

導入管、52は熱媒排出管、53はポンプ、54は熱媒導入管を示す。

【0031】

反応原料と空気などを混合した原料ガスは、原料ガス導入口2より反応器1に供給され、触媒3の充填された反応管4内を流下し、反応管内で酸化されて反応生成物となった後、生成ガス排出口5より排出される。

【0032】

反応熱を回収した後の熱媒の一定量は、反応器の下方の熱媒排出口41より抜き取られ、抜き取られた熱媒は、反応器の上方管板6aの上方に配設された熱媒排出ポット42を介してノズル43から系外に排出される。

【0033】

熱媒排出ポットにより系外に排出された熱媒と同量の冷熱媒が、冷熱媒導入管51より供給される。これにより、反応器シェル内部での熱媒の満液状態が確保される。上記冷熱媒と、熱媒排出管52より回収された熱媒は、軸流ポンプまたは渦巻きポンプ等のポンプ53および／または攪拌翼により混合されながら、上方に汲み上げられ熱媒導入管54から反応器内に供給される。上記冷熱媒の供給量W1、供給温度T1は、上記(1)と同様な範囲になるように訂正し、経時的な触媒の劣化に伴う反応温度の上昇に伴い適宜調整すればよい。

【0034】

尚、熱媒の反応シェル側への供給およびシェル側からの排出は、反応器の上部及び下部の外周部に環状導管10、12各々配置され、全周に亘り間欠的に連通した開口部を介して反応器の全周方向から均等に熱媒が供給または排出されることが望ましい。

【0035】

反応管の配列は、実質的に図4に示されているものと同じであり、反応器内の熱媒の温度の偏りを防ぐことができ、ホットスポット温度の発生を抑制することもできる。

【0036】

また、熱媒の反応器外部への抜き取り方法としては、反応器シェル内部での熱媒による満液状態が確保できればよいので、必ずしも反応器上部管板まで押し上

げた後に、抜き取る必要はなく、反応器シェル側下部の熱媒排出口41、またはその前後に背圧付き手段を配設することで反応管を流下する熱媒に十分な背圧を付与して、満液状態を確保してもよい。上記背圧付手段としては、抵抗オリフィス、弁、熱交換器等が例示できる。

#### 【0037】

更に、熱媒を反応器の上方から下方に流す方法を採用する場合、熱媒の供給時に同伴して導入されたガスが反応器シェル側内部に溜まりやすい。このシェル側内部に貯まるガスについては、反応器シェル側内部より反応器外周に施した配管及び中央部まで差し込んだ配管を介して熱媒排出ポットや熱媒循環装置の上方空間部に抜き出すことが好ましい。この様なガス抜き出し用の導管により、反応器内での除熱を不均一にして異常反応を引き起こす要因となる反応器シェル側内部のガス溜まり生成を防止することができる。

#### 【0038】

例えば、図5に示すように、反応器のシェル上部に配設したガス排出用導管44を反応器上管板面の上部に位置する熱媒排出ポット42に連通しガス排出口45より排出するか、ガス排出用導管55を熱媒循環装置50の上方空間部に連通させノズル56より排出すればよい。

#### 【0039】

図6は、ガス排出用導管の配設例を示したものであり、反応器の外周に溜まるガスに関しては、例えば、57のように上部管板6aに流路を形成して、反応器外に導通させてもよく、反応器の中央部に溜まるガスに関しては、上部管板6aの直下にガス排出用導管44を配設すればよい。また中央部のガスを抜くガス排出用導管44は、図7(a)に断面を示すように円筒パイプであってもよく、また図7(b)に示すように半割パイプであってもよい。後者の半割パイプの場合、上部管板6aへの溶接が容易であり、ガスも抜きやすいので好ましい。

#### 【0040】

以上、原料ガスのダウンフローについて説明したが、アップフローの場合についても同様に本発明を適用できる。熱媒の流れ方向における温度が均一化できれば、原料ガス、熱媒のアップフロー、ダウンフロー（向流、並流）は、特に制限

はなくホットスポット温度の発生を抑制でき、目的生成物の収率の向上、触媒寿命の長期化が図ることができる。

## 【0041】

尚、本発明で使用しうる熱媒としては、一般的に熱媒に用いられている溶融塩やダウサム等のフェニルエーテル系熱媒等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0042】

このような反応器は、接触気相酸化反応、例えば、プロピレンからアクロレン；イソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルの少なくとも一つからメタクロレン；ベンゼンから無水マレイン酸；ブタンから無水マレイン酸；キシレンおよび／またはナフタレンから無水フタル酸；アクロレンからアクリル酸；メタクロレンからメタクリル酸の製造に好ましく、特に（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレンの製造に好適である。

## 【0043】

本発明でプロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、例えば前段触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化反応してアクロレンを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてアクロレンを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

## 【0044】

前段触媒としては、一般式 $M_{\text{o}}a - B_{\text{i}}b - F_{\text{e}}c - A_{\text{d}} - B_{\text{e}} - C_{\text{f}} - D_{\text{g}} - O_{\text{x}}$ （式中、 $M_{\text{o}}$ 、 $B_{\text{i}}$ 、 $F_{\text{e}}$ はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 $A$ はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくも一種の元素を表し、 $B$ はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $C$ はリン、ニオブ、マンガン、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $D$ はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $O$ は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $M_{\text{o}}$ 、

B<sub>i</sub>、Fe、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12としたとき、b=0.1~1.0、c=0.1~1.0、d=2~2.0、e=0.001~5、f=0~5、g=0~3.0であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

## 【0045】

また、後段触媒としては、一般式Mo<sub>a</sub>-V<sub>b</sub>-W<sub>c</sub>-Cu<sub>d</sub>-A<sub>e</sub>-B<sub>f</sub>-C<sub>g</sub>-O<sub>x</sub> (式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタンゲステン、Cuは銅、Aはアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくも一種の元素を表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、gおよびxは、それぞれMo、V、W、Cu、A、B、CおよびOの原子比を表し、a=12としたとき、b=2~1.4、c=0~1.2、d=0.1~5、e=0~5、f=0~5、g=0~2.0であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

## 【0046】

本発明でイソブチレン、t-ブタノール、メチル-t-ブチルエーテルを二段接触気相酸化反応でメタクリル酸を得る場合に使用する触媒としては、例えば前段触媒としてイソブチレン等を含有する原料ガスを気相酸化反応してメタクロレンを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてメタクロレンを含む反応ガスを気相酸化してメタクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

## 【0047】

具体的には、前段触媒として、一般式Mo<sub>a</sub>-W<sub>b</sub>-Bi<sub>c</sub>-Fe<sub>d</sub>-A<sub>e</sub>-B<sub>f</sub>-C<sub>g</sub>-D<sub>h</sub>-O<sub>x</sub>で表されるものが好ましい (式中、Mo、W、Biはそれぞれモリブデン、タンゲステンおよびビスマスを表し、Feは鉄を表し、Aはニッケルおよび/またはコバルトを表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属

およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、f、g、hおよびxは、それぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、a=12としたとき、b=0~10、c=0.1~10、d=0.1~20、e=2~20、f=0.001~10、g=0~4、h=0~30、およびxは各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)

また、後段触媒は、モリブデンおよびリンを主成分として含有する1種または2種以上の酸化物触媒であれば、特に限定はされないが、たとえば、リンモリブデン酸系ヘテロポリ酸あるいはその金属塩が好ましく、一般式 $Mo^a - Pb - Ac - Bd - Ce - Df - O^x$ で表されるものが好ましい。(式中、Moはモリブデンを表し、Pはリンを表し、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはバナジウム、タンクスチンおよびニオブからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12と固定した時、b=0.5~4、c=0~5、d=0~3、e=0~4、f=0.01~4およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値である。)

また、触媒の形状についても特に限定されず、球状、円柱状、円筒状などとすることができる、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0048】

プロピレンやイソブチレンの分子状酸素による気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行うことができる。例えばプロピレンを例にとれば、原料ガス中のプロピレン濃度は3～15容量%、プロピレンに対する分子状酸素の比は1～3であり、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

## 【0049】

分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用いられる。反応温度は250℃～450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度500～3000h<sup>-1</sup> (S T P) の範囲で行うことが好ましい。

## 【0050】

また、イソブチレンの気相接触酸化反応の場合には、原料ガス中のイソブチレン濃度は1～10容量%、イソブチレンに対する分子状酸素の濃度は3～20容量%であり、水蒸気を0～60容量%、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素などである。分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもできる。反応温度は、250～450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度300～5000h<sup>-1</sup> (S T P) の範囲で行うことが好ましい。

## 【0051】

次いで、アクリル酸を生成させるために上記酸化物触媒（後段触媒）をシェル内の管束部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の前段反応で得られたアクリレイン含有ガスに必要に応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）100～380℃、好ましくは150～350℃および空間速度300～5,000h<sup>-1</sup> (S T P) で供給し、後段反応させて、アクリル酸を得るようにする。

## 【0052】

また、メタクリル酸を生成させるためにモリブデンおよびリンを含有する酸化物触媒（後段触媒）をシェル内の管束部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の前段反応で得られたメタクロレイン含有ガスに必要に応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（反応器熱

媒温度) 100~380°C、好ましくは150~350°Cおよび空間速度300~5, 000 hr<sup>-1</sup> (S T P) で供給し、後段反応させて、メタクリル酸を得るようにする。

## 【0053】

なお、本発明の反応器を用いて、ベンゼンまたはブタン含有ガスを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水マレイン酸を、キシレンおよび/またはナフタレン含有ガスを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水フタル酸を製造することもできる。

## 【0054】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

## 【0055】

実施例1

図2、4は本願発明の一実施態様である反応器を示す図面である。下記表1には、反応器の特性を示す。ここで、3個の反応管領域の反応管の本数はそれぞれ、2123:2123:2123であり、反応管の差は0%であった。循環通路の横断面積は、反応器横断面積に対し、2.4%であった {式 = 100 × [( (3400 - 500) / 2) (50) (3) ] / (π / 4 · (3400)<sup>2</sup>) }。

## 【0056】

かかる反応器の反応管にアクリレインから主としてアクリル酸を得る触媒を9.4 m<sup>3</sup>充填し、アクリレイン5 v o 1%、酸素5 v o 1%、水蒸気17 v o 1%，窒素等73 v o 1%からなる原料ガスを触媒接触時間が2.5秒となるように投入した。なお、ここで用いた触媒は、一般に知られている方法に準じて下記組成物(酸素を除く)で表される触媒を調製した：

M<sub>0.12</sub>V<sub>5</sub>W<sub>1</sub>C<sub>u2.2</sub>S<sub>b0.2</sub>。

## 【0057】

この触媒は、次の方法で得た：純水300Lを加熱、攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタンクスチル酸アンモニウム12.7kgおよびメタバナジン酸アンモニウム27.6kgを添加・溶解させた。この液に、別

に硝酸銅 25 kg および三酸化アンチモン 2.8 kg を純水 5 L に添加した液を加えた。更に、この混合液に平均粒径 5 mm のシリカーアルミナ担体を加え、蒸発乾固させて触媒成分を担体に担持させた後、400°C で 6 時間焼成して触媒を得た。

## 【0058】

また、シェル側に硝酸カリウム 50 重量%、亜硝酸ナトリウム 50 重量% からなる熱媒を入口温度 270°C で 2700 m<sup>3</sup>/h の軸流ポンプで循環させた。上部および下部の環状導管の開口部の数はそれぞれ 50 個であった。そのさい、T<sub>1</sub> = 270°C、T<sub>2</sub> = 220°C、W<sub>1</sub> = 81 m<sup>3</sup>/h、W<sub>2</sub> = 2700 m<sup>3</sup>/h であった。

## 【0059】

同一高さにおける熱媒水平方向の温度差最大値は 2°C であった。反応の結果、アクリレイン反応率は 99.2%、アクリル酸選択率は 95.1% であった。

## 【0060】

## 【表1】

表1

	実施例	比較例
反応管 長さ／ピッチ*） (mm)	3500/38	←
反応管 内径／外径 (mm)	25/29	←
反応管 本数	6369	←
反応器 胴径 (mm)	3400	←
中空径 (mm)	500	←
穴あき円板型邪魔板径 (mm)	500	←
円板型邪魔板径 (mm)	3000	←
循環通路 数	3	0
循環通路幅 (mm)	50	0

## 【0061】

\* ) 正三角形配列

比較例

循環通路がない以外は、実施例と同じ反応器、同一条件で実施した。

〔0062〕

同一高さにおける熱媒水平法温度差の最大値は5°Cであった。

【0063】

反応の結果、アクロレイン反応率は99.0%、アクリル酸選択率は92.8%であった。

[0 0 6 4]

## 【発明の効果】

本発明によれば、反応器の中央部と外周部との間に循環通路を設けることにより、反応器内部の熱媒温度を偏りを抑制し、目的生成物の収率を向上させることができる。

【0065】

本発明の反応器を用いれば、熱媒の温度分布の偏りを抑制できるので、特に（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクロレインの製造方法の製造の好適である。

### 【図面の簡単な説明】

〔圖 1 〕

従来の多管式反応器を示す概略説明図である。

〔圖 2〕

本発明の反応器の一例を説明するための概略説明図である。

【図3】

本発明の環状導管の開口部の一例を説明するための概略説明図である。

[図 4]

図2で示される I I I - I I I 線に沿う反応器における循環通路の概略説明図である。

〔圖 5 〕

本発明のその他の反応器の一例を説明するための概略説明図である。

【圖 6】

ガス排出用導管の配設例を示す説明図である。

## 【図7】

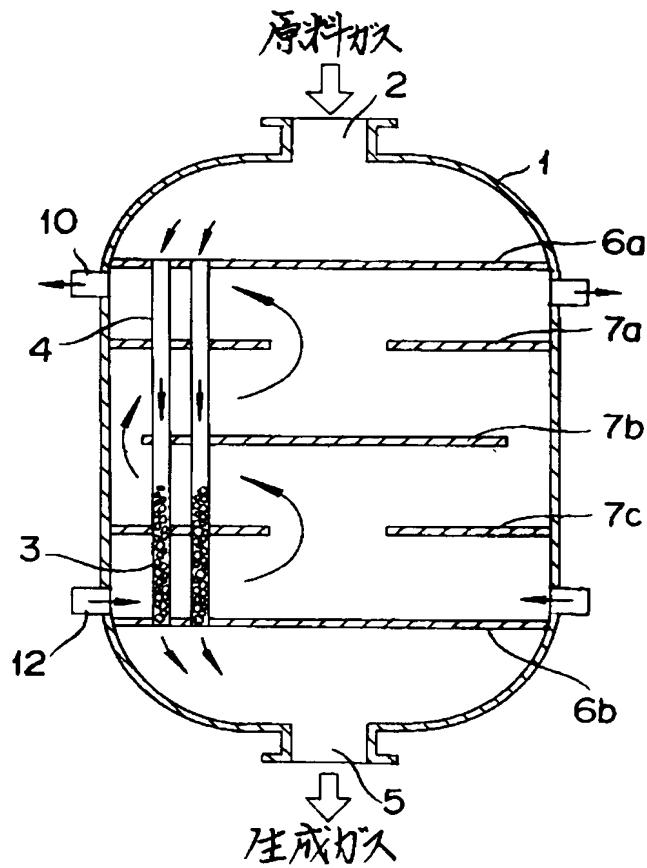
ガス排出用導管の形状例を示す説明図である。

## 【符号の説明】

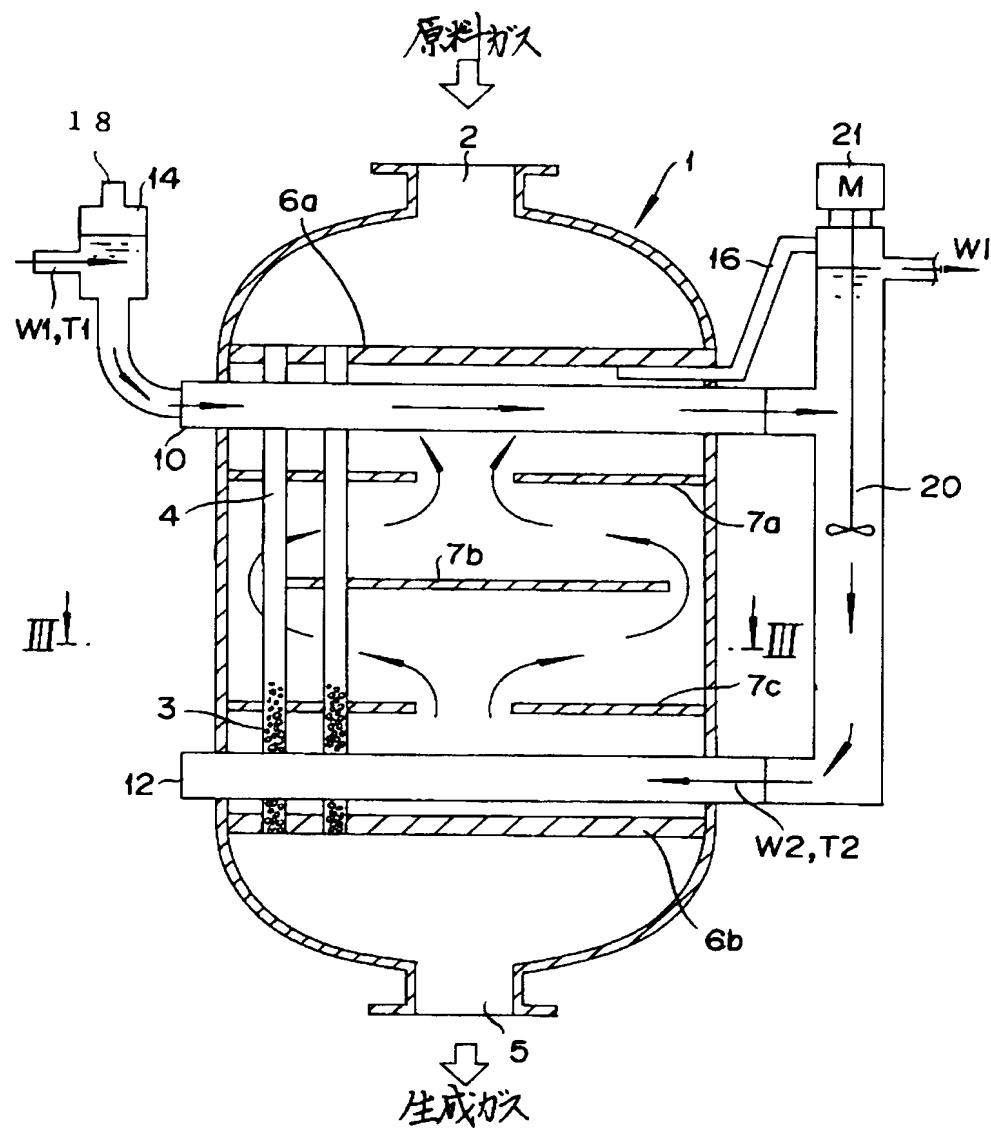
1 反応器	2 原料ガス導入口
3 触媒	4 反応管
5 生成ガス排出口	6 a 上部管板
6 b 下部管板	
7 a, 7 c 穴あき円板 (邪魔板)	
7 b 円板 (邪魔板)	
1 0 上部環状導管	1 2 下部環状導管
1 4 気液分離器	1 6 ガス排出用導管
1 7 ノズル	1 8 ノズル
2 0 循環装置	2 1 ポンプ
3 1 a, 3 1 b, 3 1 c 循環通路	
4 1 热媒排出口	4 2 热媒排出ポット
4 3 ノズル	4 4 ガス排出用導入管
4 5 ノズル	5 0 热媒揚水装置
5 1 冷热媒導入管	5 2 热媒排出管
5 3 ポンプ	5 4 热媒導入管
5 5 ガス排出用導管	5 6 ノズル

【書類名】 図面

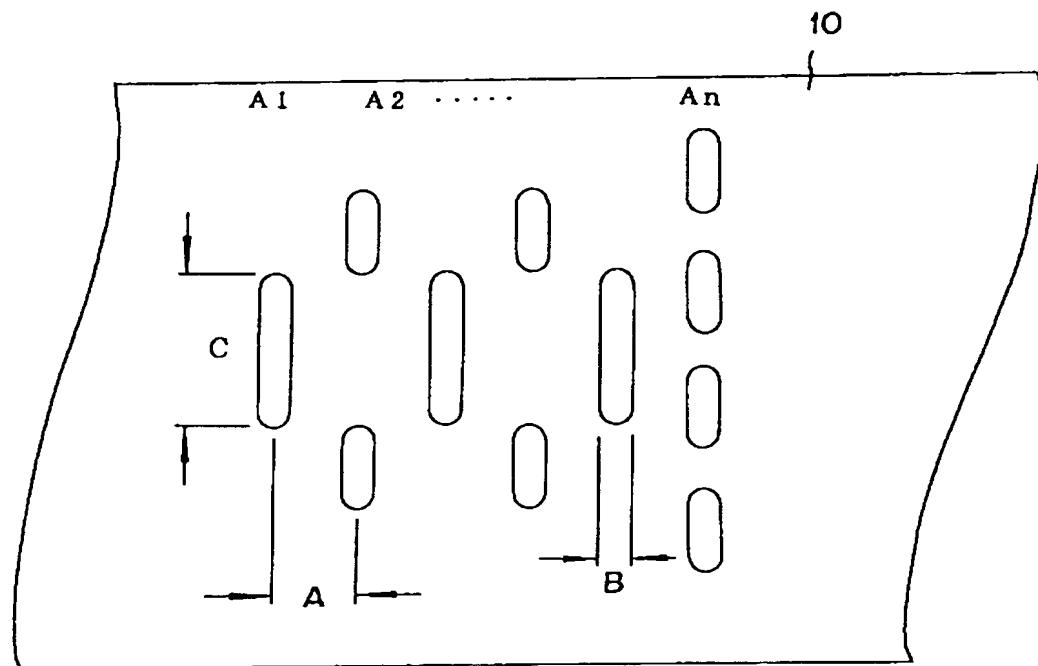
【図1】



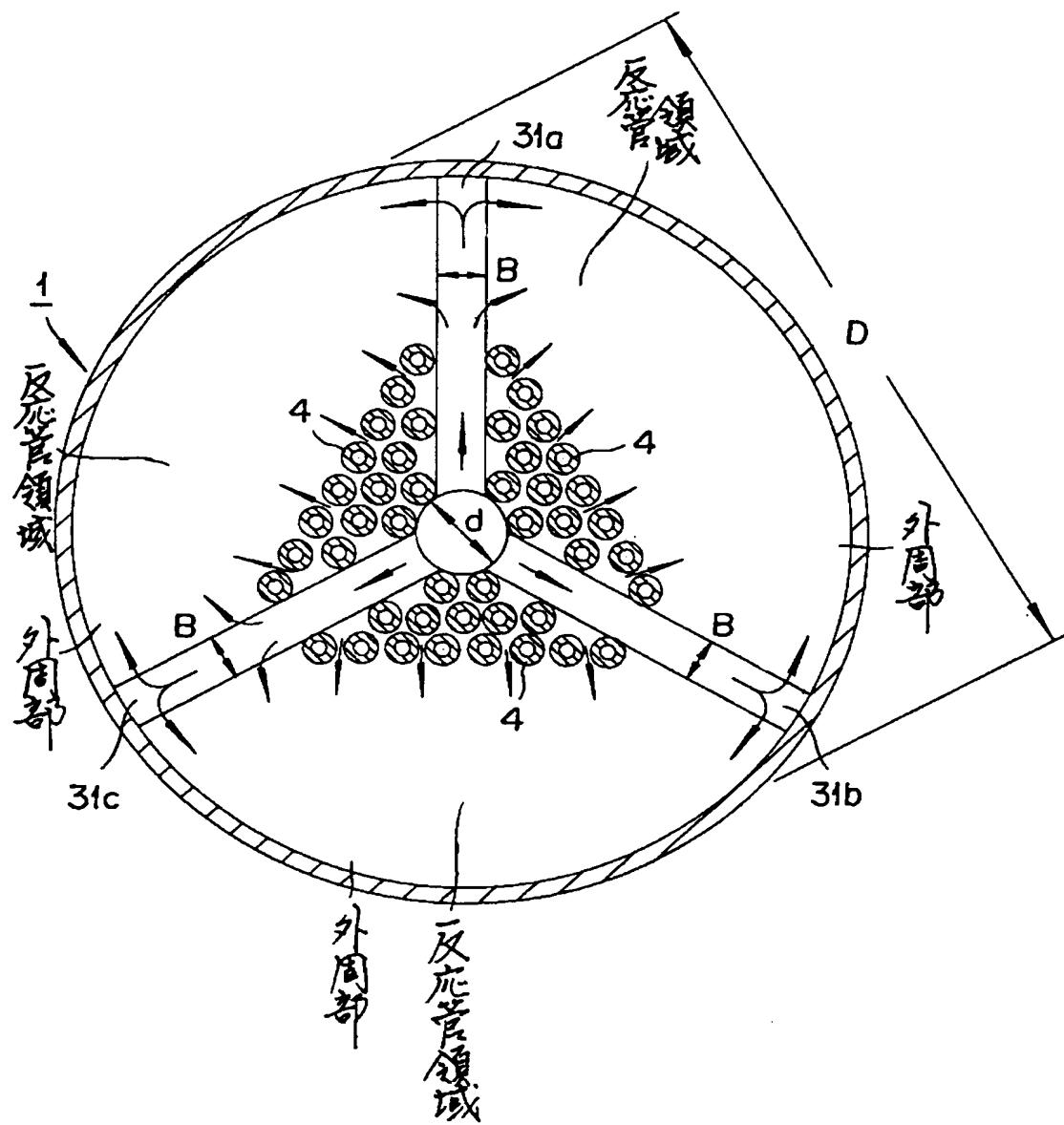
【図2】



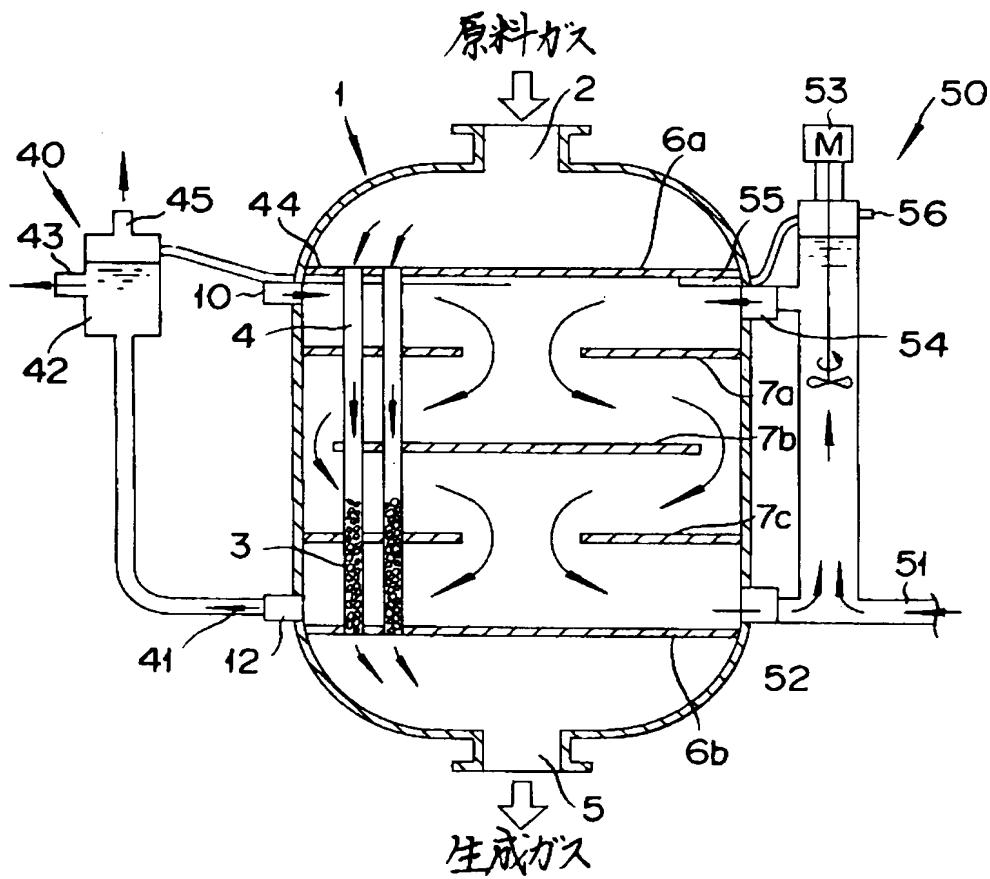
【図3】



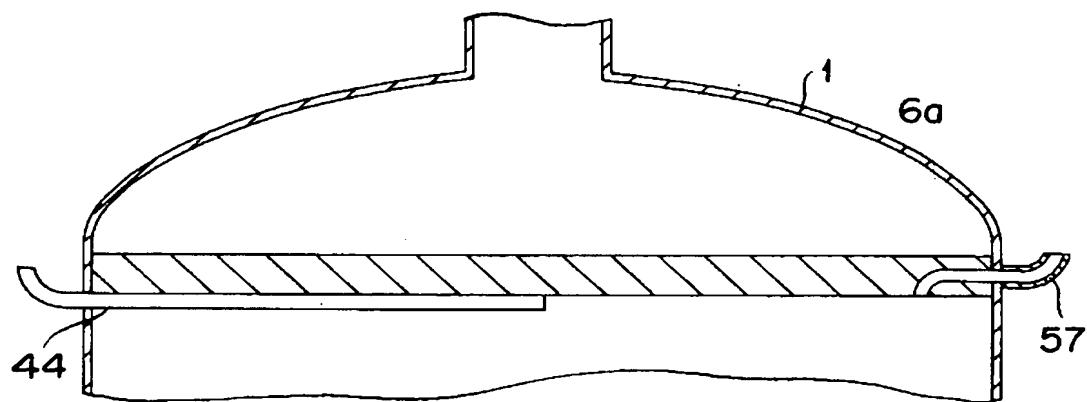
【図4】



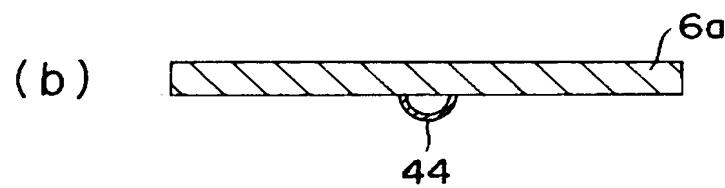
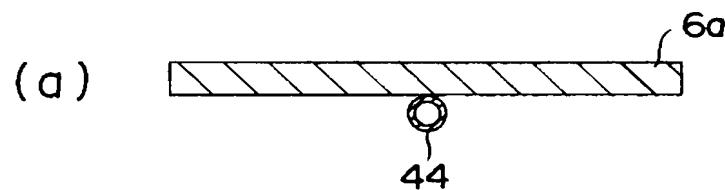
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応器内の熱媒の温度分布の低減およびホットスポットの発生を抑制する。

【解決手段】 複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える反応器において、反応管を配列しない空間部を中央に備え、外周部と中央部との間に少なくとも一つ以上の熱媒の循環通路を有することを特徴とする接触気相酸化反応器、および前記の反応器を用いた（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリレインの製造方法。

【選択図】 図4

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒